

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-354891

(P2001-354891A)

(43)公開日 平成13年12月25日(2001.12.25)

(51)Int.Cl.⁷

C 0 9 D 11/02
B 4 1 J 2/01
B 4 1 M 5/00

識別記号

F I

テマコートTM(参考)

C 0 9 D 11/02
B 4 1 M 5/00
B 4 1 J 3/04

2 C 0 5 6
E 2 H 0 8 6
1 0 1 Y 4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数19 O.L. (全 14 頁)

(21)出願番号 特願2001-112700(P2001-112700)

(22)出願日 平成13年4月11日(2001.4.11)

(31)優先権主張番号 特願2000-109397(P2000-109397)

(32)優先日 平成12年4月11日(2000.4.11)

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社
東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72)発明者 伊藤 弘

長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコ
ーエプソン株式会社内

(72)発明者 渡辺 和昭

長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコ
ーエプソン株式会社内

(74)代理人 100075812

弁理士 吉武 賢次 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 インク組成物

(57)【要約】

【課題】 記録装置におけるインク吐出ノズル近傍への析出物の付着を効果的に防止することができ、かつ優れた浸透性とブリード抑制性を有するインク組成物の提供。

【解決手段】 顔料と、顔料を分散させる分散剤と、1,2-アルカンジオールと、主溶媒としての水とを少なくとも含んでなるインク組成物であって、前記分散剤が、その酸価が70~200であるプロック重合体樹脂であるインク組成物による。

【特許請求の範囲】

【請求項1】顔料と、顔料を分散させる分散剤と、1,2-アルカンジオールと、主溶媒としての水とを少なくとも含んでなるインク組成物であって、前記分散剤が、その酸価が70～200であるブロック重合体樹脂である、インク組成物。

【請求項2】1,2-アルカンジオールが、1,2-ブタンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,2-ヘキサンジオール、1,2-ヘプタンジオール、およびそれらの混合物からなる群より選択される、請求項1に記載のインク組成物。

【請求項3】1,2-アルカンジオールをインク組成物に対して0.5～10重量%含んでなる、請求項1または2に記載のインク組成物。

【請求項4】1,2-アルカンジオールが1,2-ブタンジオールであって、1,2-ブタンジオールを3～10重量%含んでなる、請求項1に記載のインク組成物。

【請求項5】1,2-アルカンジオールが1,2-ペンタンジオールであって、1,2-ペンタンジオールを3～10重量%含んでなる、請求項1に記載のインク組成物。

【請求項6】1,2-アルカンジオールが1,2-ヘキサンジオールであって、1,2-ヘキサンジオールを1～6重量%含んでなる、請求項1に記載のインク組成物。

【請求項7】1,2-アルカンジオールが1,2-ヘプタンジオールであって、1,2-ヘプタンジオールを0.5～3重量%含んでなる、請求項1に記載のインク組成物。

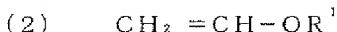
【請求項8】分散剤であるブロック重合体樹脂の酸価が、100～200である、請求項1～7のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項9】前記分散剤が、A B、A B A、またはA B C構造を有するブロックコポリマーであって、ここで、Aブロックは親水性であり、

Bブロックは疎水性であって、かつ、



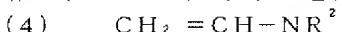
(但し、RはC₆～C₂₀である置換または非置換のアルキル基、アリール基、アラルキル基、またはアルカリル基である)、



(但し、R¹はC₃～C₂₀である置換または非置換のアルキル基、アリール基、アラルキル基、またはアルカリル基である)、



(但し、R¹は上記(2)の通りである)、および



(但し、R²およびR³は、R²とR³の両方ともがHであることはないことを条件として、H、並びにC₃～C₂₀である置換または非置換のアルキル基、アリール

10

基、アラルキル基、およびアルカリル基からなる群から独立して選択される)、からなる群より選択される非アクリルモノマーを、Bブロックの重量に基準で少なくとも30重量%含んでなるものであり、さらにCブロックは任意に選択可能なものである、請求項1～8のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項10】ノニオン系界面活性剤をさらに含んでなる、請求項1～9のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項11】ノニオン系界面活性剤がアセチレンギリコール系界面活性剤である、請求項10に記載のインク組成物。

【請求項12】ノニオン系界面活性剤をインク組成物全量に対して0.1～5重量%含んでなる、請求項10または11に記載のインク組成物。

【請求項13】浸透促進剤をさらに含んでなる、請求項1～12のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項14】浸透促進剤がグリコールモノエーテルである、請求項13に記載のインク組成物。

【請求項15】2-ピロリドンをさらに含んでなる、請求項1～14のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項16】インクジェット記録方法において用いられる、請求項1～15のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項17】インクジェット記録方法が、電歪素子の機械的変形によりインク滴を形成するインクジェットヘッドを用いた記録方法である、請求項16に記載のインク組成物。

【請求項18】インク組成物の液滴を吐出し、該液滴を記録媒体に付着させて印字を行うインクジェット記録方法であって、インク組成物として請求項1～15のいずれか一項に記載のインク組成物を用いる、インクジェット記録方法。

【請求項19】請求項18に記載の記録方法によって記録が行われた、記録物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の背景】発明の分野

本発明は、優れたヘッド吐出安定性を有するインク組成物に関する。さらに詳しくは、着色剤としての顔料と、顔料を分散させる特定の分散剤を含んでなるインク組成物に関する。

【0002】背景技術

インクジェット記録は、微細なノズルからインクを小滴として吐出して、文字や図形を被記録体表面に記録する方法である。インクジェット記録方式としては電歪素子を用いて電気信号を機械信号に変換して、ノズルヘッド部分に貯えたインクを断続的に吐出して被記録体表面に文字や記号を記録する方法や、ノズルヘッド部分に貯えたインクを吐出部分に極近い一部を急速に加熱して泡を

50

発生させて、その泡による体積膨張で断続的に吐出して、被記録体表面に文字や記号を記録する方法などが実用化されている。

【0003】このようなインクジェット記録に用いられるインクには、印字の乾燥性がよいこと、印字のにじみがないこと、種々の被記録体表面に均一に印字できること、および、多色の場合色が混じり合わないことなどの種々の性能が要求される。

【0004】このため従来は、インク組成物が記録紙上で素早く乾燥させるか、または隣接した異なる色のインク間の混合を防止するために、インクの記録物への浸透を促進する成分をインク組成物中に添加することが検討されている。

【0005】例えば、特開平2-14260号公報には、インクの浸透性を促進する成分として低級アルコール類を使用することが記載されている。

【0006】特開昭57-55975号公報には、インク組成物に界面活性剤を添加することにより、インクの表面張力を低下させて、インクの浸透性を向上させることができることが記載されている。

【0007】特開平7-157698号公報には、浸透剤として1, 2-アルカンジオールが記載されている。しかしながら、この公報に具体的に開示されているインクは全て着色剤として染料を含むものである。

【0008】

【発明の概要】本発明者らは、今般、顔料を分散剤により分散させてなるインク組成物において、1, 2-アルカンジオールを特定濃度添加することにより、安定したインク吐出を実現できることを見出した。また、本発明者らは1, 2-アルカンジオールは、比較的少量の添加によりインク組成物に優れた浸透性を付与することができるとの知見も得た。さらに、本発明者らは顔料を分散させる分散剤として特定のものを使用することにより、インクのブリード抑制性および速乾性を向上させることができることも見出した。本発明はこれらの知見に基づくものである。

【0009】したがって、本発明は、インクジェット記録装置に用いた場合に優れた性能を有するインク組成物、とりわけ優れたインク吐出安定性を有するインク組成物の提供をその目的としている。そして、本発明によるインク組成物は、顔料と、顔料を分散させる分散剤と、1, 2-アルカンジオールと、主溶媒としての水とを少なくとも含んでなるインク組成物であつて、前記分散剤が、その酸価が70~200であるブロック重合体樹脂であるものである。本発明の好ましい態様によれば、前記インク組成物はノニオン系界面活性剤をさらに含んでなる。

【0010】

【発明の具体的説明】インク組成物

本発明によるインク組成物は、インク組成物を用いた記

録方式に用いられる。インク組成物を用いた記録方式とは、例えば、インクジェット記録方式、ペン等による筆記具による記録方式、その他各種の印字方式が挙げられる。本発明によるインク組成物は、インクジェット記録方法に好ましく用いられる。より好ましくは、本発明によるインク組成物は、電気素子の機械的変形によりインク滴を形成するインクジェットヘッドを用いたインクジェット記録方法において用いられる。

【0011】本発明のインク組成物によれば、ノズルの目詰まりを防ぎ、安定した印字品質を保持することができる。すなわち、本発明によるインク組成物は、優れたヘッド吐出安定性を有するものである。また、本発明によるインク組成物は、記録媒体に対する優れた浸透性を示す。インク組成物の浸透性を向上させるためには、一般的に、トリエチレングリコールモノブチルエーテル

(TEGmBE) のような浸透促進剤を添加することが知られている。本発明のインク組成物によれば、TEGmBEのような浸透促進剤を使用する場合に比べてより少量の1, 2-アルカンジオール使用量で、同等レベルのメディアへの浸透性を実現することができる。このため、本発明にあっては、インク組成物に加えられる浸透剤の量を相対的に減少させることができる。これは、インク組成物中の顔料の分散状態の安定性を向上させる上で有利であり、インク組成物の保存安定性および信頼性を向上させることができる。また、インク組成物において、着色剤以外の成分の添加許容量を増加させることができるために、インク組成物の設計または改良の観点からは有利である。さらに、本発明にあっては、TEGmBE等の慣用の浸透促進剤に比べて、インク組成物の粘度上昇をより低く抑えることができ、このため保湿剤の添加量を増加させることも可能となる。

【0012】さらに、本発明のインク組成物によれば、印刷時に発生することがあるカラーブリードのようなブリードを効果的に防止することができ、また、記録媒体に記録した際には優れたインク速乾性を示すことができる。

【0013】1, 2-アルカンジオール

本発明において1, 2-アルカンジオールは、その炭素数が4~10の1, 2-アルカンジオールの利用が好ましい。1, 2-アルカンジオールは、二種以上を混合して添加してもよい。本発明の好ましい態様において、1, 2-アルカンジオールは、1, 2-ブタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、1, 2-ヘキサンジオール、1, 2-ヘプタンジオール、およびそれらの混合物からなる群より選択される。これらは、記録媒体への浸透性に優れている点でより好ましい。本発明のより好ましい態様において、前記1, 2-アルカンジオールは、1, 2-ヘキサンジオール、または1, 2-ペンタジオールであるのが好ましく、さらに好ましくは、1, 2-ヘキサンジオールである。

【0014】本発明によるインク組成物は、前記1, 2-アルカンジオールを、インク組成物全量に対して0.5~1.0重量%の範囲で含んでなるものであり、好ましくは、1~5重量%の範囲で含んでなるものである。0.5重量%以上であれば充分な浸透性を得ることができ、また、1.0重量%以下であれば他の添加剤と合わせて印字可能なインク粘度に調整しやすくなるので、有利である。

【0015】本発明より好ましい態様によれば、1, 2-アルカンジオールが1, 2-ブタンジオールである場合には、本発明によるインク組成物は1, 2-ブタンジオールを3~1.0重量%含んでなることが好ましく、より好ましくは5~1.0重量%含んでなる。また、1, 2-アルカンジオールが1, 2-ペンタンジオールである場合には、本発明によるインク組成物は1, 2-ペンタンジオールを3~1.0重量%含んでなることが好ましく、より好ましくは3~7重量%含んでなる。1, 2-アルカンジオールが1, 2-ヘキサンジオールである場合には、本発明によるインク組成物は1, 2-ヘキサンジオールを1~6重量%含んでなることが好ましく、より好ましくは3~5重量%含んでなる。さらに、1, 2-アルカンジオールが1, 2-ヘプタンジオールである場合には、該1, 2-ヘプタンジオールを0.5~3重量%含んでなることが好ましく、より好ましくは1~2重量%含んでなる。

【0016】顔料

本発明によるインク組成物は着色剤として顔料を用いる。本発明において、顔料としては、分散剤によりインク組成物中に分散させることができるものである限りいずれの顔料も選択可能である。したがって、このような顔料としては、記録媒体上に記録した場合にいずれの色を発色するのものであってもよく、また、無機顔料、または有機顔料のいずれであってもよい。またこれらの混合物であってもよい。

【0017】無機顔料としては、酸化チタンおよび酸化鉄に加え、コンタクト法、ファーネス法、サーマル法などの公知の方法によって製造されたカーボンブラックを使用することができる。有機顔料としては、アゾ顔料（アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料などを含む）、多環式顔料（例えば、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサンジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフタロン顔料など）、染料キレート（例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレートなど）、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラックなどを使用することができる。

【0018】本発明において使用可能な顔料としては、具体的には、例えば、カラー系のものとして、C. I. ピグメントイエロー1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 1

0, 11, 12, 13, 14, 14C, 16, 17, 24, 34, 35, 37, 42, 53, 55, 65, 73, 74, 75, 81, 83, 93, 95, 97, 98, 100, 101, 104, 108, 109, 110, 114, 117, 120, 128, 129, 138, 150, 151, 153, 154, 180等が挙げられる。

【0019】また、C. I. ピグメントレッド1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 23, 30, 31, 32, 37, 38, 39, 40, 48 (Ca), 48 (Mn), 48:2, 48:3, 48:4, 49, 49:1, 50, 51, 52, 52:2, 53:1, 53, 55, 57 (Ca), 57:1, 60, 60:1, 63:1, 63:2, 64, 64:1, 81, 83, 87, 88, 89, 90, 101 (ペングラ)、104, 105, 106, 108 (カドミウムレッド)、112, 114, 122 (キナクリドンマゼンタ)、123, 146, 149, 163, 166, 168, 170, 172, 177, 178, 179, 184, 185, 190, 193, 202, 209, 219等も挙げられる。

【0020】さらに、C. I. ピグメントブルー1, 2, 3, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:34, 16, 17:1, 22, 25, 56, 60, C. I. パットブルー4, 60, 63, C. I. ピグメントオレンジ5, 13, 16, 17, 36, 43, 51, C. I. ピグメントグリーン1, 4, 7, 8, 10, 17, 18, 36, C. I. ピグメントバイオレット1 (ローダミンレーキ)、3, 5:1, 16, 19 (キナクリドンレッド)、23, 38等も挙げられる。その他顔料表面を樹脂等で処理したグラフトカーボン等の加工顔料等も使用できる。

【0021】黒色系のものとしては、例えばカーボンブラックが挙げられる。かかるカーボンブラックの具体例としては、三菱化学製のNo. 2300, No. 900, MCF88, No. 3, No. 40, No. 45, No. 52, MA7, MA8, MA100, No. 2200B等が、コロンビア社製のRaven5750, Raven5250, Raven5000, Raven3500, Raven1255, Raven700等が、キャボット社製のRegal 400R, Regal330R, Regal660R, Mogul L, Monarch700, Monarch800, Monarch 880, Monarch 900, Monarch 1000, Monarch 1100, Monarch 1300, Monarch 1400等が、デグッサ社製のColor Black FW1, Color Black FW2, Color Black FW2V, Color Black FW18, Color Black FW200, ColorBlack S150, Color Black S160, Color Black S170, Printex 35, Printex U, Printex V, Printex 140U, Special Black 6, Special Black 5, Special Black4A, Special Black4等が挙げられる。

【0022】上記の顔料は、単独種で使用してもよく、

また上記した各群内もしくは各群間より複数種選択してこれらを組み合わせて使用してもよい。

【0023】本発明において使用される顔料の粒径は、0.2 μm以下が好ましく、さらに好ましくは0.05～0.15 μmである。

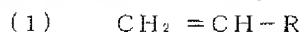
【0024】本発明のインク組成物における顔料の含有量は、インク組成物全量に対して、0.5～1.5重量%が好ましく、より好ましくは0.75～1.0重量%である。

【0025】分散剤

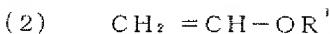
本発明において、顔料は、顔料を分散させる分散剤によりインク組成物中に分散されるものである。本発明の好ましい態様によれば、これらの顔料は、分散剤で水性媒体中に分散させて得られた顔料分散液としてインクに添加されるのが好ましい。

【0026】本発明において使用される分散剤は、ブロック共重合により生成されるブロック重合体樹脂であって、その酸価が7.0～20.0、好ましくは10.0～20.0であるものである。なお、この酸価は、共重合させるモノマー種の選択により、調整することが可能である。ここで、酸価とは、前記ブロック重合体樹脂の1g中に含まれる遊離脂肪酸を中和するのに要する水酸化カリウムのミリグラム数をいう。このような分散剤を選択することは、インク組成物の印刷時のブリードを防止し、インクの速乾性を向上させる上で有利である。

【0027】本発明の好ましい態様によれば、分散剤は、特開平11-269418号公報に記載の分散剤であることが好ましい。すなわち、このような好適な分散剤とは、A-B、A-B-A、またはA-B-C構造を有するブロックコポリマーであって、ここで、前記Aブロックは親水性であり、Bブロックは疎水性であって、かつ、下記(1)～(4)からなる群より選択される非アクリルモノマーを、Bブロックの重量に基づいて少なくとも30重量%含んでなるものであり、さらにCブロックは任意に選択可能なものである。

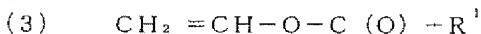


(但し、RはC₆～C₂₀である置換または非置換のアルキル基、アリール基、アラルキル基、またはアルカリル基である；なお、ここで置換とは、例えばヒドロキシ、アミノ、エステル、酸、アシロキシ、アミド、ニトリル、ハロゲン、ハロアルキル、アルコキシを含む重合プロセスを妨害しない1個または2個以上の置換基を含有する、アルキル基、アリール基、アラルキル基、またはアルカリル基を意味する。具体例としては、スチレン、アルファーメチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルシクロヘキサン、ビニルトルエン、ビニルアニソール、ビニルビフェニル、ビニル2-ノルボルネンなどが挙げられる)、



(但し、R'はC₃～C₂₀である置換または非置換の

アルキル基、アリール基、アラルキル基、またはアルカリル基である；なおここで置換とは、前記したとおりであり、具体例としては、ビニルロープロピルエーテル、ビニルt-ブチルエーテル、ビニルデシルエーテル、ビニルイソーオクチルエーテル、ビニルオクタデシルエーテル、ビニルフェニルエーテルなどが挙げられる)、



(但し、R'は上記(2)の通りである；なお具体例としては、ビニルプロピオネット、ビニルブチレート、ビニルn-デカノエート、ビニルステアレート、ビニルラウレート、ビニルベンゾエートなどが挙げられる)、および



(但し、R²およびR³は、R²とR³の両方ともがHであることはないことを条件として、H、並びにC₃～C₂₀である置換または非置換のアルキル基、アリール基、アラルキル基、およびアルカリル基からなる群から独立して選択される；なお、ここで置換は、前記したとおりであり、また、この具体例としては、N-ビニルカルバゾール、ビニルフタルイミドなどが挙げられる)。

【0028】前記したA-B、A-B-A、またはA-B-C構造を有するブロックコポリマーにおいて、前記各文字はブロックコポリマーのブロックを示す。すなわち、異なる文字は異なるモノマー組成を有するブロックを、また同じ文字は同じモノマー組成を有するブロックを示す。したがって、A-Bブロックコポリマーは2個のブロックが異なるジブロックであり、また、A-B-Aブロックコポリマーは3個のブロックであって、2個の異なるブロックのみ（即ち2個のAブロックは同じである）を含むものである。A-B-Cブロックコポリマーも3個のブロックを含むが、3個のすべてのブロックが互いに異なるものを意味する。

【0029】また前記構造においては、いずれのブロックコポリマーが使用されようともBブロックは疎水性であり、かつ着色剤と結合することができるものである。またAブロックは親水性であり、かつ水性ビヒクルに可溶なものである。第3のブロック（AブロックまたはCブロックのいずれか）は任意に選択可能であり、ポリマーの疎水性と親水性のバランスを微調整するために使用することができる。したがって、この第3のブロックは、A-B-Aのように、親水性ブロックと同じ組成を有してもよく、または、A-B-Cのように、AもしくはBのいずれとも異なる組成を有していてもよい。なお、ここで水性ビヒクルとは、通常、水および水溶性有機溶媒のこととをいう。

【0030】疎水性ブロックのサイズは、顔料表面に効果的な結合が生じるように充分に大きいことが必要である。数平均分子量は少なくとも300、好ましくは少な

くとも500である。親水性ブロックも、安定した分散のための立体安定化メカニズムおよび静電安定化メカニズムをもたらすのに充分大きいことが必要であり、そして、ポリマー全体が水性ビヒクルに可溶であるように、疎水性ブロックのサイズと均衡を保たれるいることが望ましい。

【0031】前記疎水性ブロックとしては、他のエチレン性不飽和モノマー、即ちアクリルモノマーも含有してもよい。このようなモノマーの具体例としては、C₁～C₂であるアクリル酸、またはメタクリル酸のエステルが含まれてもよく、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレートなどが挙げられる。

【0032】前記した親水性ブロックは、エチレン性不飽和モノマーから調製することができる。この親水性ブロックは、選択された水性ビヒクルに可溶性であること必要であり、そして親水性ブロックの全重量に基づいて、イオン化できるモノマーを100重量%まで、好ましくは少なくとも50重量%含有してもよい。イオン性モノマーの選択は、選択される用途に対する所望のインキのイオン特性による。陰イオンブロックコポリマー分散剤の場合、イオン性モノマーは主として酸基、または酸前駆体基を含有するモノマーである。有用なモノマーの具体例には、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、イタコン酸モノエステル、マレイン酸、マレイン酸モノエステル、フマル酸、フマル酸モノエステルなどが含まれる。

【0033】陽イオンブロックコポリマー分散剤の場合、親水性部分に好ましいイオン性モノマーはアミン含有モノマーである。アミン基は、第一級、第二級、あるいは第三級アミン基、またはこれらの混合物であってもよい。アミン含有モノマーの具体例には、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、t-ブチルアミノエチルメタクリレート、2-N-モルホリノエチルアクリレート、2-N-モルホリノエチルメタクリレート、4-アミノスチレン、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、ビニルイミダゾールなどが含まれる。

【0034】非イオン性の親水性モノマーまたは水溶性モノマーを適宜使用して、疎水性／親水性バランスを微調整し、かつブロックコポリマーの溶解特性を調整することもできる。これらは、疎水性ブロックもしくは親水性ブロック、またはABCブロックコポリマーのCブロックなど第三の別のブロックのいづれかへと容易に共重合されて、所望の効果を達成することができる。有用な具体例としては、炭素原子1～12個のアルキル基を有

するアルキルアクリレートおよびアルキルメタクリレートが挙げられ、例えばメチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレートなど、並びにアクリルアミドおよびメタクリルアミドである。

【0035】本発明において使用可能な分散剤としての該ブロックコポリマーは、中間体としてマクロモノマーを使用して、複数のブロックを同時に連続的に作ることにより効率的に製造することができる。末端の重合可能な二重結合を有するマクロモノマーは、ブロックコポリマーのブロックの一つになり、そして初めに調製される。次いでそれを第2ブロック用に選択されたモノマーと共に重合させる。ABAおよびABCトリブロックコポリマーの場合、第1ブロックとして親水性マクロモノマーの合成から始めるのが好ましい。ABブロックコポリマーの場合、疎水性マクロモノマーまたは親水性マクロモノマーのいずれかが合成において有効な第1段階となる。マクロモノマーは、フリーラジカル重合法によって好適に調製されるものであり、このとき連鎖移動を可能にする触媒性連鎖移動剤または有機連鎖移動剤として、コバルト(II)およびコバルト(III)錯体が用いられる。有機連鎖移動剤には、ダイマー、アルファーメチルスチレンダイマー、および関連化合物を含んだ、硫化アリル、臭化アリル、ビニル末端基を有するメタクリルレートオリゴマーが含まれる。また該ブロックコポリマーは、国際公開WO96/15157号公報(1996年6月)に教示されるようにマクロモノマーを介して合成することができる。本発明に有用なブロックコポリマーは、重量平均分子量が約1,000～50,000、好ましくは2,000～20,000である。上記の方法によって調製されたABブロックコポリマーは、重合性の二重結合によってその末端が終結し、そしてモノマーの他の基とさらに重合されて上記の方法における従来のフリーラジカル重合を介してABAまたはABCブロックコポリマーを形成する。

【0036】多くの慣用の有機溶媒が、マクロモノマーおよびブロックコポリマーの両方を調製するためにその重合媒体として使用することができる。これらには、メタノール、エタノール、n-ブロバノールおよびイソプロパノールなどのアルコール、アセトン、ブタノン、ペンタノンおよびヘキサンなどのケトン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、および慣用的に入手可能なセロソルブおよびカルビトルなどのエチレングリコールモノアルキルエーテル、エチレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、およびポリエチレングリコールジアルキルエーテルなどのエーテル、酢酸、プロピオン酸、および酪酸のアルキルエステル、エチレングリコールなどのグリコール、並びにこれらの混合物が含まれるが、これらに限定されるものではない。

【0037】ブロックコポリマーを水性ビヒクルに可溶なものとするため、親水性部分にイオン性基の塩を生成することが必要である。酸基の塩は、それらを中和剤で中和することによって調製される。有用な塩基の具体例としては、アルカリ金属の水酸化物（水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、および水酸化カリウム）、アルカリ金属の炭酸塩および重炭酸塩（炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、および重炭酸カリウム）、有機アミン（モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モルホリン、N-メチルモルホリン）、有機アルコールアミン（N,N-ジメチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン）、アンモニウム塩（水酸化アンモニウム、水酸化テトラアルキルアンモニウム）、およびピリジンが挙げられる。陽イオンブロックコポリマー分散剤の場合、アミン基は、有機酸および無機酸を含む酸で中和される。有用な酸の具体例としては、有機酸（酢酸、プロピオン酸、ギ酸、シュウ酸）、ヒドロキシル化酸（hydroxylated acids）グリコール酸、乳酸）、ハロゲン化酸（塩化水素酸、臭化水素酸）、および無機酸（硫酸、リン酸、硝酸）が挙げられる。

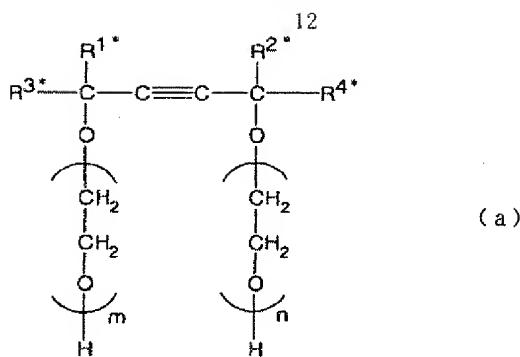
【0038】本発明の一つの好ましい態様によれば、顔料に対して前記した分散剤を0.1～2.0重量%の量で使用することが好ましく、より好ましくは、0.2～1.0重量%の量である。

【0039】ノニオン系界面活性剤

本発明の好ましい態様によれば、インク組成物は、ノニオン系界面活性剤をさらに含んでなる。このようなノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、および、後述するアセチレングリコール系界面活性剤等が挙げられる。これらは二種以上を混合して使用してもよい。本発明の好ましい態様によれば、インク組成物はノニオン系界面活性剤としてアセチレングリコール系界面活性剤をさらに含んでなることが好ましい。本発明において、アセチレングリコール系界面活性剤の好ましい具体例としては、下記の式(a)で表される化合物が挙げられる。

【0040】

【化1】



[上記式中、 $0 \leq m + n \leq 50$ 、 R^{1*} 、 R^{2*} 、 R^{3*} 、および R^{4*} は独立してアルキル基（好ましくは炭素数1～6のアルキル基）を表す]

【0041】上記の式(a)で表される化合物の中で特に好ましくは2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシ-4, 7-ジオール、3, 6-ジメチル-4-オクシン-3, 6-ジオール、3, 5-ジメチル-1-ヘキシン-3オールなどが挙げられる。上記の式(a)で表されるアセチレングリコール系界面活性剤として市販品を利用することも可能であり、その具体例としてはサーフィノール82、104、440、465、485、またはTG（いざれもAir Products and Chemicals, Inc.より入手可能）、オルフィンSTG、オルフィンE1010（商品名）（以上、日信化学社製）が挙げられる。これらのアセチレングリコール系界面活性剤は、2種以上を混合して使用してもよい。

【0042】ノニオン系界面活性剤の添加量はインク組成物に対して0.1～5重量%程度の範囲であるのが好ましく、より好ましくは0.5～2重量%程度の範囲である。

【0043】水およびその他の成分

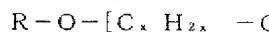
本発明によるインク組成物において、主溶媒は水である。ここで、水としては、イオン交換水、限外濾過水、逆浸透水、蒸留水などの純水、もしくは超純水が好ましく使用することができる。また、紫外線照射、過酸化水素の添加により殺菌した水を用いることで、長期保存に際しカビ、バクテリアなどの発生を防止できるので好ましい。

【0044】本発明に用いられるインク組成物は、インクの保湿性を調整したり、または浸透性を付与したりする目的で、水以外に溶媒として水溶性有機溶媒をさらに含んでいてもよい。本発明においては、前記したインクの保湿性を調整する水溶性有機溶媒は、保湿剤もしくは乾燥促進剤として本発明によるインク組成物に添加されるものであり、また、インクに浸透性を付与する水溶性有機溶媒は、浸透促進剤として本発明によるインク組成物に添加されるものである。

【0045】インクの保湿性を調整する水溶性有機溶媒としては、具体的には例えば、メタノール、エタノー

ル、n-ブロパノール、i s o-ブロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、i s o-ブタノール、n-ペントナール等の一価アルコール類、グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ボリエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、1, 3-ブロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペントンジオール、6-ヘキサンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、ペントエリスリトール等の多価アルコール類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、尿素、チオ尿素、エチレン尿素、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられる。

【0046】本発明においては、このようなインクの保湿性を調整する水溶性有機溶媒は、保湿剤として本発明によるインク組成物に添加されるが、本発明において保*



[前記式中、Rは炭素数1～6のアルキル基、フェニル基、またはベンジル基、好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、またはブチル基であり、xは1～3、好ましくは2または3であり、yは1～8、好ましくは1～5、より好ましくは1～3である]。

【0048】本発明における浸透促進剤としては、具体的には例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-i s o-プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ-i s o-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、1-メチル-1-メトキシブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ-i s o-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-i s o-ブチルエーテルが挙げられる。

【0049】このうち、エチレングリコールモノ-n-

* 濡剤は主として、インクの乾燥を抑制してインクジェット記録装置の吐出ノズルでのインク固化を防止するために用いられる。なお、本発明において使用可能な保湿剤としては、前記した水溶性有機溶媒の他に、例えば、t-カプロラクタム等のラクタム類、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン等の固体グリセリン類、マルチトール、ソルビトール、グルコノラクトン、マルトース等の糖類も使用可能である。

【0047】インクに浸透性を付与する水溶性有機溶媒、すなわち浸透促進剤としては、好ましくはグリコールモノエーテルが挙げられる。本発明において、グリコールモノエーテルとは、モノおよびポリエチレングリコール、モノおよびポリプロピレングリコール等のグリコール類のモノエーテル化合物より選択されるものであり、下記式(i)で表される化合物より選択されるものであることが好ましい。

(i)
-H
ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、またはジプロピレングリコールモノブチルエーテル好ましい。これらは、1, 2-アルカンジオールとの相溶性が高いことが知られている。

【0050】このように、1, 2-アルカンジオールとグリコールモノエーテルとを組み合わせて使用することにより、1, 2-アルカンジオール単体を用いる場合に比べて、より少ない添加量で同等の浸透性をインク組成物に付与することができる。また、インクジェット印刷装置の吐出ノズルに対するインクの濡れを低減させることもできる。さらに、1, 2-アルカンジオールの添加によって生じる吐出ノズルへのインク付着は、グリコールモノエーテルを1, 2-アルカンジオールとともに使用することによって、さらに効果的に防止できる。そのため上述の添加量低減の効果と相まって、インクジェット記録装置の吐出ノズルへのインク付着を防止して、印字安定性の高いインク組成物を提供できる。

【0051】本発明において、インク組成物がグリコールモノエーテルをさらに含んでなる場合には、グリコールモノエーテルは、インク組成物に対して、0.25～1.0重量%の範囲の量添加することが好ましい。上記範囲内であると、1, 2-アルカンジオールと併用して十分な浸透性を得ることができ、また、他の添加剤と合わせて印字可能なインク粘度に調整することができる。またグリコールモノエーテルと1, 2-アルカンジオールとの比率(重量比)は、1:5～5:1の範囲であることが好ましく、1:2～2:1の範囲であることがより好ましい。このような範囲内であると、1, 2-アルカンジオールの添加量を低減させる観点から有利である。

【0052】なお以上において、水溶性有機溶媒を、保

湿性を調整する有機溶媒と、浸透性を付与する有機溶媒という観点から説明したが、保湿性を調整するとして挙げた有機溶媒が同時にインクに浸透性を付与する場合もあり、また浸透性を付与するとして挙げた有機溶媒が同時に保湿剤として作用する場合もある。

【0053】本発明によるインク組成物は、浸透促進および吐出信頼性と良好な画像を得ることを目的として、さらに界面活性剤を含有してもよい。このような界面活性剤としては、前記したノニオン系界面活性剤の他に、例えば、アニオン性界面活性剤（例えばドデシルベンゼルスルホン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートのアンモニウム塩など）、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤が挙げられる。これらは単独種で使用してもよく、また二種以上を併用してもよい。なお、本発明によるインク組成物の表面張力は、20～50mN/m範囲程度であり、好ましくは25～40mN/m範囲程度が好ましい。

【0054】本発明によるインク組成物は、保湿剤をさらに含んでなってもよい。保湿剤は、インクの乾燥を抑制してインクジェット記録装置の吐出ノズルでのインク固化を防止するために用いられる。保湿剤としては、グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリブロピレングリコール、1,3-ブロバンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール等のポリオール類、2-ヒドロリドン、N-メチル-2-ヒドロリドン等が好ましく、水溶性有機溶剤のなかで保湿性・吸湿性のある材料から選ばれる。あるいは、尿素、チオ尿素、エチレン尿素、1,3-ジメチルイミダゾリジノン類等の尿素類、 ϵ -カプロラクタム等のラクタム類、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン等の固体グリセリン類、マルチトール、ソルビトール、グルコノラクトン、マルトース等の糖類が好ましく、水溶性の吸湿材料から選ばれる。

【0055】本発明によるインク組成物は、さらにノズルの目詰まり防止剤、防腐剤、酸化防止剤・紫外線吸収剤、導電率調整剤、pH調整剤、溶解助剤、粘度調整剤、酸素吸収剤などの他の任意成分をさらに含んでなることができる。

【0056】防腐剤の例としては、安息香酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウム、2-ヒドリジンチオール-1-オキサイドナトリウム、ソルビン酸ナトリウム、デヒドロ酢酸ナトリウム、1,2-ジベンゾチアゾリシン-3-オノン（ICI社のプロキセルCRL、プロキセルBDN、プロキセルGX、プロキセルXL-2、プロキセルTN）などが挙げられる。

【0057】また、pH調整剤、溶解助剤、または酸化防止剤の例としては、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、プロパノールアミン、モルホリンなどのアミン類およびそれらの変成物、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムなどの無機塩類、水酸化アンモニウム、四級アンモニウム水酸化物（テトラメチルアンモニウムなど）、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウムなどの炭酸塩類その他磷酸塩など、あるいはN-メチル-2-ヒドロリドン、尿素、チオ尿素、テトラメチル尿素などの尿素類、アロハネート、メチルアロハネートなどのアロハネート類、ビウレット、ジメチルビウレット、テトラメチルビウレットなどのビウレット類など、L-アスコルビン酸およびその塩を挙げることができる。本発明においてはまた、前記した他の任意の成分は、単独または各群内および各群間において複数種選択して混合して用いてよい。

【0058】本発明においては、インク組成物のすべての成分の量は、インク組成物の粘度が20°Cで10mPa·s以下であるように選択されることが好ましい。

【0059】本発明によるインク組成物は、前記成分を慣用の適当な方法で分散し、混合することによって製造することができる。好ましくは有機溶剤および揮発性の成分を除いた混合物を適当な分散機（例えば、ボールミル、ロールミル、サンドミル、アトライター、アジテーター、ヘンシェルミキサー、コロイドミル、ジェットミル、オングミル、超音波モジナイザー等）で混合し、均質な組成物としてから有機溶剤および揮発性の成分を添加するのが好ましい。その後、粗大粒子および異物を除去する為に、金属フィルター、メンブレンフィルター等を用いた減圧および加圧濾過や遠心分離を行うのが好ましい。

【0060】記録方法

本発明によれば、前記インク組成物を記録媒体に付着させて印字を行う記録方法が提供される。ここで、インク組成物を用いる前記記録方法としては、例えば、インクジェット記録方法、スクリーン印刷、ペン等による筆記具による記録方法、その他各種の印刷方法が挙げられる。

【0061】本発明の好ましい態様によれば、本発明によるインク組成物の液滴を吐出し該液滴を記録媒体に付着させて印刷を行うインクジェット記録方法が提供される。本発明において、インクジェット記録方法は、インク組成物を微細なノズルより液滴として吐出して、その液滴を記録媒体に付着させる方法であればいかなる方法も使用することができる。このような方法としては、例えば、電歪素子の応答による機構のインクジェットヘッドを用いた方法、すなわちインク液に電歪素子で圧力と印刷情報信号を同時に加え、奇形的変形によりインク滴を噴射し形成させる方法、熱エネルギーの作用によりインク液を急激に体積膨張させる方法、静電吸引方式の方

法、および、小型ポンプでインク液に圧力を加え、ノズルを水晶振動子等で機械的に振動させることにより、強制的にインク滴を噴射させる方法等が挙げられる。本発明のより好ましい態様によれば、本発明によるインクジェット記録方法は、電歪素子の機械的変形によりインク滴を形成するインクジェットヘッドを用いた方法であるのが好ましい。

【0062】さらに本発明によれば、前記の記録方法により記録された記録物も提供される。

【0063】

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を限定するものではない*

成 分		重量(グラム)
部分1 :	メタノール	233.4
	イソプロパノール	120.3
部分2 :	メタクリル酸モノマー	238.1
	メタノール	39.3
部分3 :	イソブチルビニル(オレイン)クロロメチルグリコシド ヨカルト(III)塩 2,2'-アゾビス(2,2-ジメチルバニトリル) (Vazo(商標、DuPont社製))	0.143 6.52
	アセトン	87.2

【0066】部分1の混合物を、温度計、スターラー、追加の漏斗、還流冷却器、および反応物を覆う窒素ブランケットを維持するための手段が取り付けられた2リットルのフラスコに充填した。混合物を還流温度に加熱し、そして約20分間還流した。この反応混合物を還流温度に保持しながら、部分2および3を同時に添加した。部分2の添加は4時間かけて終了させ、そして部分※

成 分		重量(グラム)
部分1 a :	マクロモノマーa	152.4
	2-ヒドロイド	40.0
部分2 a :	Lupersol 11 (t-ブチルベニゼンビペレート) (Elf Arochem North America社製)	0.67
	アセトン	10.0
部分3 a :	1-ブチルスチレン	27.0
	スチレン	18.0
部分4 a :	Lupersol 11	2.67
	アセトン	20.0
部分5 a :	Lupersol 11	0.67
	アセトン	10.0

【0068】部分1 aの混合物を、温度計、スターラー、追加漏斗、還流冷却器、および反応混合物を覆う窒素ブランケットを維持するための手段が取り付けられた500mLのフラスコに充填した。混合物を還流温度に加熱し、そして約10分間還流した。部分2 aの溶液を添加した。続いて、反応混合物を還流温度に保持しながら、部分3 aおよび4 aを同時に添加した。部分3 aおよび4 aの添加は3時間かけて終了させた。この反応混合物を1時間還流し、その後、部分5 aの溶液を添加し

50

* い。

【0064】試験A

分散剤の調製

顔料を分散させる分散剤 $\alpha \sim \gamma$ を下記のようにして調製した。なお、これらの分散の調製については特開平11-269418号公報に記載の手順に従ったものである。

【0065】分散剤 α : t-ブチルスチレン/スチレン//メタクリル酸(27/18//5.5重量%)プロックコポリマー

まず下記の成分を用意し、下記のようにしてマクロモノマーaを調製した。

成 分		重量(グラム)
部分1 :	メタノール	233.4
	イソプロパノール	120.3
部分2 :	メタクリル酸モノマー	238.1
	メタノール	39.3
部分3 :	イソブチルビニル(オレイン)クロロメチルグリコシド ヨカルト(III)塩 2,2'-アゾビス(2,2-ジメチルバニトリル) (Vazo(商標、DuPont社製))	0.143 6.52
	アセトン	87.2

※3の添加は4時間半かけて終了させた。還流をさらに2時間続け、そして溶液を室温に冷却して、マクロモノマー溶液aを得た。

【0067】次に、得られたマクロモノマーaに加えて、さらに下記の成分を用意し、分散剤 α の調製を下記の手順で行った。

成 分		重量(グラム)
部分1 a :	マクロモノマーa	152.4
	2-ヒドロイド	40.0
部分2 a :	Lupersol 11 (t-ブチルベニゼンビペレート) (Elf Arochem North America社製)	0.67
	アセトン	10.0
部分3 a :	1-ブチルスチレン	27.0
	スチレン	18.0
部分4 a :	Lupersol 11	2.67
	アセトン	20.0
部分5 a :	Lupersol 11	0.67
	アセトン	10.0

た。次いでその反応混合物をさらに1時間還流した。揮発物約117gが回収されるまで混合物を蒸留し、そして2-ヒドロイドを75.0g添加して、41.8%のポリマー溶液(分散剤 α)239.0gを得た。

【0069】分散剤 β : スチレン/メチルメタクリレート//メタクリル酸(25.0/29.2//45.8重量%)プロックコポリマー

下記の成分を用意して、分散剤 β の調製を下記の手順で行った。

19

20

成 分		重量(グラム)
部分1 b :	マクロモノマー ^a	152.4
	2-ビロリドン	40.0
部分2 b :	Lupersol 11	0.67
	アセトン	10.0
部分3 b :	スチレン	30.0
	スチレンメタクリレート	35.0
部分4 b :	Lupersol 11	2.67
	アセトン	20.0
部分5 b :	Lupersol 11	0.67
	アセトン	10.0

【0070】上記部分1 b～5 bを用いて、分散剤 α の場合と同様の手順を行って、44.0%のポリマー溶液(分散剤 β)270gを得た。

【0071】分散剤 γ : t-ブチルスチレン/スチレン*

成 分		重量(グラム)
部分1 c :	t-ブチルスチレン	4.0
	スチレン	5.2
	メタクリル酸	8.8
	2-ビロリドン	40.0
	イソプロパノール	90.0
部分2 c :	Lupersol 11	0.67
	アセトン	10.0
部分3 c :	t-ブチルスチレン	21.0
	スチレン	16.8
	メタクリル酸	46.2
部分4 c :	Lupersol 11	2.67
	アセトン	20.0
部分5 c :	Lupersol 11	0.67
	アセトン	10.0

【0072】上記部分1 c～5 cを用いて、分散剤 α の場合と同様の手順を行って、43%のポリマー溶液(分散剤 γ)205gを得た。

【0073】インク組成物の調製

前記のようにして得られた分散剤 α ～ γ を使用して、下記のようなインク組成物A1～A8を調製した。

インク組成物A1

イエロー顔料としてC.I.ピグメントイエロー74を100g、分散剤 α を150g、水酸化カリウムを6g、および水を250g混合して、ジルコニアビーズによるボールミルにより10時間分散処理を行った。得られた分散原液を孔径約8μmのメンプランフィルタ(日本ミリポア・リミテッド製)で濾過して粗大粒子を除き、水により顔料濃度10重量%になるまで濾液を希釈して、イエロー顔料分散液A1を調製した。得られたイエロー顔料分散液A1を30g、グリセリンを15g、1,2-ペンタンジオールを10g、およびオルフィンE1010を1g混合して、さらに超純水を加えて全量を100gとした。さらにpH調整剤としてトリエタノールアミンを用いてこの混合液をpH9.5に調整し、2時間攪拌した後、孔径約1.2μmのメンプランフィルタ(日本ミリポア・リミテッド製)により濾過して、インク組成物A1を得た。

40
50

* /メタクリル酸(2.7/1.8//5.5重量%)ランダムコポリマー

下記の成分を用意して、分散剤 γ の調製を下記の手順で行った。

2時間攪拌した後、孔径約1.2μmのメンプランフィルタ(日本ミリポア・リミテッド製)によりこの混合液を濾過して、インク組成物A1を調製した。

【0074】インク組成物A2

シアン顔料としてC.I.ピグメントブルー15:3を100g、分散剤 α を100g、水酸化カリウムを4.5g、および水を250g混合して、ジルコニアビーズによるボールミルにて10時間分散処理を行った。得られた分散原液を孔径約8μmのメンプランフィルタ(日本ミリポア・リミテッド製)で濾過して粗大粒子を除き、水で顔料濃度10重量%になるまで濾液を希釈して、シアン顔料分散液A2を調製した。得られたシアン顔料分散液A2を30g、グリセリンを10g、ジェチレングリコールを5g、1,2-ヘキサンジオールを1g、およびオルフィンSTGを1g混合して、さらに超純水を加えて全量を100gとした。さらにpH調整剤としてトリエタノールアミンを用いてこの混合液をpH9.5に調整し、2時間攪拌した後、孔径約1.2μmのメンプランフィルタ(日本ミリポア・リミテッド製)により濾過して、インク組成物A2を調製した。

【0075】インク組成物A3

シアノ顔料としてC. I. ピグメントブルー15:3を100g、分散剤 α を100g、水酸化カリウムを4.5g、および水を250g混合して、ジルコニアビーズによるボールミルにて10時間分散処理を行った。得られた分散原液を孔径約8μmのメンプランフィルタ（日本ミリポア・リミテッド製）で濾過して粗大粒子を除き、水で顔料濃度10重量%になるまで濾液を希釈して、シアノ顔料分散液A3を調製した。得られたシアノ顔料分散液A3を30g、グリセリンを10g、ジェチレングリコールを5g、1,2-ヘキサンジオールを6g、およびオルフィンE1010を1g混合して、さらに超純水を加えて全量を100gとした。さらにpH調整剤としてトリエタノールアミンを用いてこの混合液をpH9.5に調整し、2時間攪拌した後、孔径約1.2μmのメンプランフィルタ（日本ミリポア・リミテッド製）により濾過して、インク組成物A3を調製した。

【0076】インク組成物A4

イエロー顔料としてC. I. ピグメントイエロー128を100g、分散剤 β を150g、水酸化カリウムを6g、および水を250g混合して、ジルコニアビーズによるボールミルにより10時間分散処理を行った。得られた分散原液を孔径約8μmのメンプランフィルタ（日本ミリポア・リミテッド製）で濾過して粗大粒子を除き、水により顔料濃度10重量%になるまで濾液を希釈して、イエロー顔料分散液A4を調製した。得られたイエロー顔料分散液A4を30g、グリセリンを15g、1,2-ヘキサンジオールを3g、およびオルフィンE1010を1g混合して、さらに超純水を加えて全量を100gとした。さらにpH調整剤としてトリエタノールアミンを用いてこの混合液をpH9.5に調整し、2時間攪拌した後、孔径約1.2μmのメンプランフィルタ（日本ミリポア・リミテッド製）によりこの混合液を濾過して、インク組成物A4を調製した。

【0077】インク組成物A5

顔料としてC. I. ピグメントレッド122を100g、分散剤 β を150g、水酸化カリウムを6g、および水を250g混合して、ジルコニアビーズによるボールミルにより10時間分散処理を行った。得られた分散原液を孔径約8μmのメンプランフィルタ（日本ミリポア・リミテッド製）で濾過して粗大粒子を除き、水により顔料濃度10重量%になるまで濾液を希釈して、マゼンタ顔料分散液A5を調製した。得られたマゼンタ顔料分散液A5を30g、グリセリンを15g、1,2-ヘプタンジオールを0.5g、およびオルフィンE1010を1g混合して、さらに超純水を加えて全量を100gとした。さらにpH調整剤としてトリエタノールアミンを用いてこの混合液をpH9.5に調整し、2時間攪拌した後、孔径約1.2μmのメンプランフィルタ（日本ミリポア・リミテッド製）により濾過して、インク組

成物A5を調製した。

【0078】インク組成物A6

インク組成物A4の場合と同様にして、イエロー顔料分散液A6を調製した。得られたイエロー顔料分散液A6を30g、グリセリンを15g、1,2-ヘキサンジオールを3g、オルフィンE1010を0.5g、およびオルフィンSTGを0.8g混合して、さらに超純水を加えて全量を100gとした。さらにpH調整剤としてトリエタノールアミンを用いてこの混合液をpH9.5に調整し、2時間攪拌した後、孔径約1.2μmのメンプランフィルタ（日本ミリポア・リミテッド製）によりこの混合液を濾過して、インク組成物A6を調製した。

【0079】インク組成物A7（比較例）

分散剤として分散剤 α の代わりに分散剤 γ を使用した以外は、インク組成物A1の場合と同様にして、イエロー顔料分散液A7を調製した。得られたイエロー顔料分散液A7を30g、グリセリンを15g、およびオルフィンE1010を1g混合して、さらに超純水を加えて全量を100gとした。さらにpH調整剤としてトリエタノールアミンを用いてこの混合液をpH9.5に調整し、2時間攪拌した後、孔径約1.2μmのメンプランフィルタ（日本ミリポア・リミテッド製）によりこの混合液を濾過して、インク組成物A7を調製した。

【0080】インク組成物A8（比較例）

分散剤として分散剤 α の代わりに分散剤 γ を使用した以外は、インク組成物A4の場合と同様にして、イエロー顔料分散液A8を調製した。得られたイエロー顔料分散液A8を30g、グリセリンを15g、およびオルフィンE1010を1g混合して、さらに超純水を加えて全量を100gとした。さらにpH調整剤としてトリエタノールアミンを用いてこの混合液をpH9.5に調整し、2時間攪拌した後、孔径約1.2μmのメンプランフィルタ（日本ミリポア・リミテッド製）によりこの混合液を濾過して、インク組成物A8を調製した。

【0081】評価試験A**評価試験A1：吐出安定性**

前記したインク組成物A1～A8について、圧電素子式オンデマンド型のインクジェットプリンターMJ-930C（セイコーエプソン株式会社製）用いて、グラフィックテキストの混在するパターンをそれぞれ連続印刷した。このとき印刷曲がりが初めて発生するまでの印刷枚数を数えた。得られた結果を下記の評価基準に基づいて評価した。なお、試験に用いた印刷紙は、普通紙ゼロップス-P（富士ゼロックス株式会社製）であった。

評価AA：平均連続印刷枚数が、300枚以上

評価A：平均連続印刷枚数が、100枚以上300枚未満

評価B：平均連続印刷枚数が、50枚以上100枚未満

評価C：平均連続印刷枚数が、50枚未満

【0082】評価試験A2：目詰まり回復性

インク組成物A1～A8を、前記プリンターMJ-930Cのヘッドに充填し、ノズルからインクが吐出していることを確認後、キャップをしない状態で、25°Cの環境に1年間放置した。放置後、全ノズルの吐出が可能となるまでに要するクリーニング操作を行った。その回数を下記の基準に基づき評価した。

評価A：クリーニング2回以内

評価B：クリーニング3～4回

評価C：クリーニング5回以上

【0083】評価評価A3：速乾性

インク組成物A1～A8についてそれぞれ、前記した*

インク組成物 (重量%)	インク組成物							
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
顔料分散液	30	30	30	30	30	30	30	30
顔料	PY74	PB15:3	PB15:3	PY128	PR122	PY128	PY74	PY128
樹脂分散剤※	α	α	α	β	β	β	γ	γ
グリセリン	15	10	10	15	15	15	15	15
ジェチレングリコール	—	5	5	—	—	—	—	—
TEGmBE	—	—	—	—	—	—	5	5
1,2-ベンタンジオール	10	—	—	—	—	—	—	—
1,2-ヘキサンジオール	—	1	6	3	—	3	—	—
1,2-ヘプタンジオール	—	—	—	—	0.5	—	—	—
オルフィンE1010	1	—	1	1	1	0.5	1	1
オルフィンSTG	—	1	—	—	—	0.8	—	—
水	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
評価試験Aの結果：								
評価試験A1	A	A	A	A	A	A	A	A
評価試験A2	A	A	A	A	A	A	A	A
評価試験A3	A	A	A	A	A	A	B	B

※) 樹脂分散剤α: t-ブチルステレン/ステレン/メタクリル酸(27/18/15)ブロックコポリマー

β: スチレン/メチルメタクリレート/メタクリル酸(25/29, 2/45, 8)ブロックコポリマー

γ: t-ブチルステレン/ステレン/メタクリル酸 ランダムコポリマー

【0086】試験B

下記のようにしてインク組成物B1～B4を調製した。

インク組成物B1

イエロー顔料としてC.I.ピグメントイエロー74を100g、水溶性樹脂分散剤のジョンクリルJ-62(ジョンソンポリマー社製)を150g、水酸化カリウムを6g、および水を250g混合して、ジルコニアビーズによるボールミルにて10時間分散処理を行った。得られた分散原液を孔径約8μmのメンブランフィルタ(日本ミリポア・リミテッド製)で濾過して粗大粒子を除き、水で顔料濃度10重量%になるまで濾液を希釈して、イエロー顔料分散液B1を調製した。得られたイエロー顔料分散液B1を30g、グリセリンを15g、エチレングリコールモノブチルエーテルを1.5g、および1,2-ベンタンジオールを4g混合し、さらに超純水を加えて全量を100gとした。さらにpH調整剤と

* リンターを用いて100%dutyの印刷パターンを印刷した。印刷後、印刷面を触っても手にインクが付着しなくなるまでの時間を測定した。得られた結果を下記の基準に基づいて評価した。なお、試験に用いた印刷紙は、普通紙ゼロックスP(富士ゼロックス株式会社製)であった。

評価A: 30秒未満

評価B: 30秒以上1分未満

評価C: 1分以上

10 【0084】結果は、表1に示されるとおりであった。

【0085】

【表1】

してトリエタノールアミンを用いてこの混合液をpH9.5に調整し、2時間攪拌した後、孔径約1.2μmのメンブランフィルタ(日本ミリポア・リミテッド製)にて濾過して、インク組成物B1を調製した。

【0087】インク組成物B2

シアン顔料としてC.I.ピグメントブルー15を100g、水溶性樹脂分散剤のジョンクリルJ-62(ジョンソンポリマー社製)を100g、水酸化カリウムを4.5g、および水を250g混合して、ジルコニアビーズによるボールミルにて10時間分散処理を行った。得られた分散原液を孔径約8μmのメンブランフィルタ(日本ミリポア・リミテッド製)で濾過して粗大粒子を除き、水で顔料濃度10重量%になるまで濾液を希釈して、シアン顔料分散液B2を調製した。得られたシアン顔料分散液B2を30g、グリセリンを10g、ジェチレングリコールを5g、トリエチレングリコールモノエ

チルエーテルを2 g、および1, 2-ヘキサンジオールを3 g混合し、さらに超純水を加えて全量を100 gとした。さらにpH調整剤としてトリエタノールアミンを用いてこの混合液をpH9.5に調整し、2時間攪拌した後、孔径約1.2 μmのメンブランフィルタ（日本ミリポア・リミテッド製）により濾過して、インク組成物B2を調製した。

【0088】インク組成物B3

ブラック顔料としてカーボンブラックのカラーブラックS170（デグザ社製）を100 g、水溶性樹脂分散剤のジョンクリルJ-62（ジョンソンポリマー社製）を150 g、水酸化カリウムを6 g、および水を250 g混合して、ジルコニアビーズによるボールミルにて10時間分散処理を行った。得られた分散原液を孔径約8 μmのメンブランフィルタ（日本ミリポア・リミテッド製）で濾過して粗大粒子を除き、水で顔料濃度10重量%になるまで濾液を希釈して、ブラック顔料分散液B3を調製した。得られたブラック顔料分散液B3を50 g、グリセリンを8 g、トリエチレングリコールを6 g、ジェチレングリコールモノブチルエーテルを2 g、および1, 2-ヘキサンジオールを2 g混合し、さらに超純水を加えて全量を100 gとした。さらにpH調整剤としてトリエタノールアミンを用いてこの混合液をpH9.5に調整し、2時間攪拌した後、孔径約1.2 μmのメンブランフィルタ（日本ミリポア・リミテッド製）にて濾過して、インク組成物B3を調製した。*

* 【0089】インク組成物B4（比較例）

1, 2-ヘキサンジオールの代わりに、1, 2-ヘキサンジオールを7 g添加した以外は、インク組成物B3と同様にして、インク組成物B4を調製した。

【0090】評価試験B

インク組成物B1～B4について、圧電素子式オンデマンド型インクジェット記録装置のMJ-930C（セイコーエプソン株式会社製）を用いて、中性普通紙のゼロックススーパーP（富士ゼロックス株式会社製）に印刷を行った。得られた印刷物について、印刷品質、および印字の抜けやインク滴の飛行曲がりの状態を観察した。

【0091】いずれのインク組成物についても、記録紙上の印刷品質は良好であった。インク組成物B1～B3については、連続して300頁の印刷を行っても、印字の抜けやインク滴の飛行曲がりなどの乱れは発生しなかった。これに対してインク組成物B4については、印刷品質はインク組成物B1～B3と同等であったが、連続して印刷を行うと、100頁程度の印刷では問題なかつたが、印刷頁数が増加するにしたがって、徐々にインク滴の飛行曲がりが発生はじめ、安定して300頁の印刷を行うことはできなかった。なお、インク滴の飛行曲がりが発生したインクジェット記録装置の吐出ノズルを顕微鏡観察すると、ノズル付近にインクの付着があり、このためにインク滴の飛行曲がりが発生したものと推定された。

フロントページの続き

(72)発明者 佐野強

長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(72)発明者 石本文治

長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(72)発明者 竹本清彦

長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

Fターム(参考) 2C056 EA05 FC01

2H086 BA53 BA59 BA60 BA62
4J039 AD01 AD02 AD06 AD08 AD09
AD13 AD23 BC09 BC13 BE01
BE12 BE22 CA03 CA06 EA10
EA46 EA47 GA24